

氏名	エス. エム. アブドゥル カリム S. M. ABDUL KARIM
学位(専攻分野)	博士(工学)
学位記番号	工博第2165号
学位授与の日付	平成14年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
研究科・専攻	工学研究科高分子化学専攻
学位論文題目	SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF WIDELY CON- JUGATED AND FUNCTIONAL POLY (ARYLACETYLENES) (拡張共役系および機能性ポリ(アリールアセチレン)類の合成と特性)
論文調査委員	(主査) 教授 増田俊夫 教授 伊藤紳三郎 教授 中條善樹

論文内容の要旨

置換ポリアセチレンは、ポリアセチレンと異なり主鎖のねじれのため共役が短くなり、そのため電子・光特性はポリアセチレンと比べて大きく異なる。二置換アセチレンポリマーに広い共役系をもたせることは困難であるが、一置換アセチレンポリマーにおいて適切な置換基を選択することにより広い共役系を有するポリマーを合成できる可能性があり、生成ポリマーは新規電子・光機能材料として期待される。しかしながら、これまで共役系の広い置換ポリアセチレン類に関する研究は少なく、それらポリマーの構造と特性との関連についても僅かな知見しか存在しなかった。本論文は、種々の縮合芳香環を有するポリ(アリールアセチレン)類並びに様々な機能性基を有するポリ(フェニルアセチレン)類の合成、特性、および安定性について検討したものであり、序論および2編6章から構成されている。

序論では置換アセチレンの重合および生成ポリマーの機能を検討する目的、意義などについて考察し、本研究の概要を述べている。

第1編は、種々の縮合芳香環を有する一置換アセチレンポリマーの合成と生成ポリマーの性質について検討した結果をまとめたものである。

第1章では、縮合芳香環である1-ナフチル基および9-アントリル基を有するアセチレンモノマー(それぞれ1, 2)がW触媒を用いることにより収率よくポリマーを与えることを見出した。一方、MoやRh触媒では重合はあまり進行しなかった。ポリ(1)は可溶で、共触媒を用いることにより高分子量($M_w=140 \times 10^3$)となった。ポリ(2)は不溶であったが、モノマー1および2の共重合によって可溶性ポリマーの合成に成功した。生成ポリマーは大きな三次の非線形感受率($\chi^{(3)}(-3\omega; \omega, \omega, \omega)=40 \times 10^{-12}$)を示すことを明らかにした。

第2章では、9-フェナントリルアセチレン(3)および1-ピレニルアセチレン(4)の重合および生成ポリマーの特性について検討した。モノマー3, 4はW触媒を用いて重合した場合、良好な収率で濃紫色のo-ジクロロベンゼンに可溶性ポリマーを与えた。一方、MoやRh触媒では低収率で不溶性ポリマーが得られるのみであった。W触媒により得られたポリマーの紫外可視スペクトルでは、吸収極大および吸収端がそれぞれ580および800nmに観測され、主鎖の共役が非常に伸びていることが明らかになった。

第3章では、エステル基を有するアントリルアセチレンとして9-(10-ヘキソオキシカルボニル)アントリルアセチレン(5)の重合および生成ポリマーの性質について検討した。適当な条件下、W触媒によってモノマー5より高分子量($M_w=186 \times 10^3$)で黒色の有機溶媒に可溶性ポリマーの合成に成功した。一方、RhやMo触媒はほとんどポリマーを与えなかった。ポリ(5)の紫外可視スペクトルを測定した結果、吸収極大が571nmに観測され、吸収端は780nmにまで達し、主鎖が広く共役していることが明らかになった。非線形光学特性を検討した結果、ポリ(5)はこれまでの一置換アセチレンポリマーの中で最も高い三次非線形感受率($\chi^{(3)}(-\omega; \omega, 0, 0)=-1.9 \times 10^{-10}$)を示した。

第2編では、種々の機能基を有するポリ(フェニルアセチレン)の合成と特性、さらに溶液中におけるこれらのポリマー

の分解挙動について論じている。

第4章では、イミノ基を有するフェニルアセチレンの重合を種々の遷移金属触媒を用いて行った。Rh触媒はいずれのモノマーからも良好な収率でポリマーを与えた。一方、MoやW触媒では重合は進行しなかった。生成ポリマーは有機溶媒に可溶で、分子量(M_w)は 128×10^4 に達した。紫外可視スペクトルより生成ポリマーの主鎖がポリ(フェニルアセチレン)と同程度の共役を有していることが明らかになった。また、これらのポリマーはポリ(フェニルアセチレン)よりも溶液中での安定性が高いことを明らかにした。

第5章では、側鎖にサリチリデンアニリン基を有するアセチレンの重合および生成ポリマーの特性について検討した。Rh触媒により収率よく可溶性ポリマーが得られた。生成ポリマーは良好な熱安定性を示した。またこれらのポリマーは波長350nmの光で励起すると550nm付近に極大をもつストークスシフトの大きい蛍光を示すことが注目される。

第6章では、種々の置換ポリアセチレンの溶液中における分解挙動について系統的に検討した。W触媒によって得られたトランスリッチなポリ(フェニルアセチレン)はRh触媒により得られたシストランソイドのそれよりも安定であることが明らかになった。また、トランスリッチなポリマーの分解挙動は、溶媒の種類にあまり依存しなかったが、シストランソイドポリマーの分解は溶媒に大きく依存することが分かった。酸素が分解に直接関与していることを明らかにした。さらに溶液中において核置換ポリ(フェニルアセチレン)はポリ(フェニルアセチレン)より安定であることが明らかになった。

論文審査の結果の要旨

本論文は種々の縮合芳香環を有するポリ(アリールアセチレン)類並びに様々な機能性基を有するポリ(フェニルアセチレン)類の合成、特性、および安定性について検討した結果をまとめたものであり、得られた主な成果は次のとおりである。

1. ナフタレン、アントラセン、ピレンなど種々の縮合芳香環を有する一置換アセチレンからW触媒によって収率よく可溶性ポリマーを合成することに成功した。一方、Mo、Rh触媒では、縮合芳香環自身あるいはオルト置換基の立体障害が大きくなるにつれてポリマーが得られなくなる傾向を示した。W触媒により生成したポリマーは濃紫色で、吸収端が800nm付近にまで達しており、これまでの置換アセチレンポリマーのなかで最も広い共役系を有していることを明らかにした。これらの一置換アセチレンポリマーは広い共役系を反映して高い三次非線形感受率(χ^3)を示すことを見出した。
2. イミノ基やサリチリデンアニリン基など種々の機能性基を有するフェニルアセチレンはRh触媒によって収率良くポリマーを与えることを見出した。サリチリデンアニリン基を有するポリマーはUV照射により分子内水素移動の関与する蛍光を示すことが注目される。
3. クロロホルム、トルエンなどの溶媒中では、ポリ(フェニルアセチレン)の分解挙動はポリマーの幾何構造に大きく依存することを見出した。また、溶液中で核置換ポリ(フェニルアセチレン)はポリ(フェニルアセチレン)より安定であることを明らかにした。

以上要するに本論文は、種々の縮合芳香環、機能性基などを有するアセチレンから収率よく可溶性ポリマーの合成を達成し、それらの光・電子機能などの特性を明らかにしたものであり、学術上、実際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成14年2月27日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。